

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年 2月18日
Date of Application:

出願番号 特願2003-040237
Application Number:

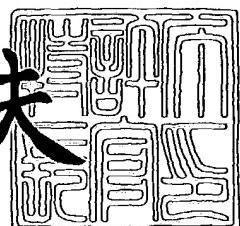
[ST. 10/C]: [JP2003-040237]

出願人 セントラル硝子株式会社
Applicant(s):

2003年 7月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 03G3023
【提出日】 平成15年 2月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C03C 17/00
C03C 17/30
C09K 3/18
B60J 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1510 セントラル硝子株式会社
硝子研究所内

【氏名】 赤松 佳則

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1510 セントラル硝子株式会社
硝子研究所内

【氏名】 畠中 要

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1510 セントラル硝子株式会社
硝子研究所内

【氏名】 公文 創一

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1510 セントラル硝子株式会社
硝子研究所内

【氏名】 濱口 滋生

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1510 セントラル硝子株式会社
硝子研究所内

【氏名】 倉増 春喜

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社
硝子研究所内

【氏名】 荒井 宏明

【特許出願人】

【識別番号】 000002200

【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013837

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

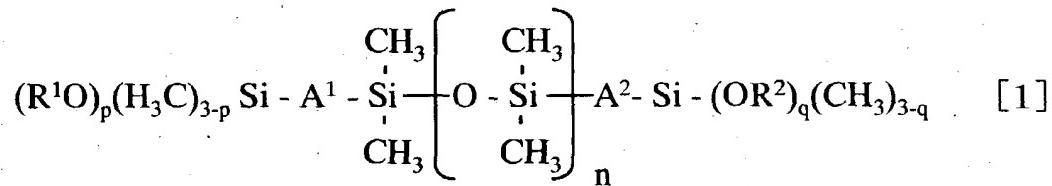
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高耐久な滑水性被膜及びその形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 車両用ウインドシールドガラスに用いる滑水性被膜であり、該被膜がシリカからなるマトリックス中に、一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと、一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランとが含有されてなり、前記アルコキシ基末端ジメチルシリコーンが、シリカに対して0.1重量%～100重量%の割合で存在し、前記フルオロアルキルシランが、アルコキシ基末端ジメチルシリコーン1モルに対して20モル～200モルの範囲で存在しており、且つ該被膜がワイパーの摺動面に形成され、ワイパー摺動時のジャダーの発生を防止することを特徴とする高耐久な滑水性被膜。

【化1】



ここでA¹、A²は、それぞれ、2価の炭化水素基、または、-(CH₂)_i-NH-CO-O-基（iは0～9の整数）、若しくは、酸素である。また、R¹、R²は、それぞれ、1価の炭化水素基であり、nは2000以下の整数で平均重合度を表す。さらにp及びqは0～3の整数であり、それらの合計は3以上である。

【化2】



ここでBは-CF₃基、または-CH₂CH₂Si(CH₃)_{3-t}Y_t基、X、Yはそれぞれ1価の加水分解性基、tは1～3の整数、rは0～12の整数、sは1～3の整数である。

【請求項 2】 前記アルコキシ基末端ジメチルシリコーンの平均重合度が50～1000であることを特徴とする請求項1記載の高耐久な滑水性被膜。

【請求項 3】 (1) アルコキシランを加水分解及び重縮合させることによ

ってマトリックス成分としてのシリカゾルを調製する工程と、(2)前記一般式[1]式で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと前記一般式[2]式で表されるフルオロアルキルシランとの混合物に、前記(1)の工程で調製したシリカゾルを添加、混合して塗布液を調製する工程と、(3)基材に前記(2)の工程で調製した塗布液を塗布した後80℃～600℃の熱処理を行う工程とによって被膜を形成することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の高耐久な滑水性被膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、車両用ウインドシールドガラスに用いることに好適な優れた水滴滑落性と耐久性に優れる滑水性被膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

被膜の滑水性を改善する試みとしては、シリコーン系ワックス、オルガノポリシロキサン、界面活性剤を含む組成物等が提案されており、例えば、特許文献1では、アルキルポリシロキサン及び酸よりなる組成物、特許文献2では、アミノ変性シリコーンオイルと界面活性剤とを含有する組成物が開示されており、30°傾斜において約15μl程度の水滴量で滑落するものが得られている。

【0003】

又、特許文献3では、-(CH₂)₃(CF₂)₇CH₃等の基がオルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に直接結合した単位、及び、-(CH₂)₃SiC₁₃等の基がオルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に直接結合した単位を必須とする含フッ素シリコーン化合物及び/または該化合物の部分加水分解物生成物を含むことを特徴とする表面処理剤が開示されており、50μlの水滴が約10°の傾斜で滑落するものが得られている。

【0004】

さらに、特許文献4では、末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併

せ持つシリコーン化合物と、酸と水とを溶媒に溶解後、混合攪拌によって得られた混合液を基材表面に塗布し、続いて乾燥させることにより得られる被膜が、基材表面とシロキサン結合により化学的に結合されてなることを特徴とする水滴転落性に優れた表面処理基材が開示されており、 $50\mu l$ の水滴が約 1° の傾斜で滑落するものが得られている。

【0005】

しかし、前記特許文献1～特許文献4の表面処理剤は、滑水成分を基材上に直接処理して滑水層を形成させており、このために基材と滑水成分との結合が充分ではなく、さらに滑水成分の基材への固定量が少ないために耐久性が悪いという不具合を生じる。

【0006】

このため基材と滑水成分との結合を強固にし、滑水成分の基材への固定量を増加させる方法として滑水成分とマトリックス成分からなる透明被膜を基材上に形成させる検討も行われており、特許文献5には、フルオロアルキル基含有シラン化合物と、ジメチルシリコーン及び／またはその誘導体の混合物を溶媒中で加水分解して得られた溶液と、アルコキシシラン化合物を溶媒中で加水分解して得られた溶液とを混合し、この混合液を基材表面に塗布することにより形成された、フルオロアルキル基及びメチル基が塗膜の内層よりも外側表面層において高い濃度で存在する撥水性被膜が開示されている。

【0007】

又、特許文献6には形成可能な被膜形成組成物として、水酸基含有ビニルポリマー、エポキシ末端シロキサンポリマー、スルホン酸化合物及びブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物及びメラミン樹脂から選ばれる少なくとも1種の架橋剤成分及び特定のジアルキルスルホカク酸塩及びアルキレンオキシドシランから選ばれる界面活性剤を含有する被膜を形成可能な被膜形成組成物により得られた撥水性被膜が水滴量 $10\mu l$ での転落角が 5° 以下と優れた性能を示すことが開示されている。

【0008】

しかし、前記特許文献5は、水滴転落性が $50\mu l$ の水滴が約 16° の傾斜で

滑落するレベルであり、車両用窓ガラスとして良好な雨滴除去を目的とする場合には、十分とは言い難いレベルであり、また車両用ウインドシールドに適用することを想定したワイパー摺動時のジャダー評価等の技術的な検討は全くなされていない。また、特許文献6は、透明性が低く、塗料としての用途に限られている。

【0009】

また、上記に記載したような滑水性や撥水性を有する被膜を車両用のウインドシールドガラスに使用した場合、雨天時ワイパーを作動させるとウインドシールドガラス表面に均一に水膜ができず、ワイパーと被膜面とが均一に接触しないためにワイパーと被膜との間の摩擦力が不均一となり、ワイパー摺動時に大きな脈動（ジャダー）が発生するという問題があった。

【0010】

前記ジャダーを低減させる目的で特許文献7および8では、ワイパープレードの改善がなされている。特許文献7および8では、撥水性被膜とワイパープレードについて特許請求がなされているが、ジャダーの低減は主にワイパープレードによるものである。ジャダーを低減させるための検討は、現在までのところワイパープレードの改善に限られており、積極的に被膜材料の改善によってジャダーの発生を防止するものはこれまでにはなかった。

【0011】

【特許文献1】

特公昭50-15473号公報

【特許文献2】

特開平5-301742号公報

【特許文献3】

特開平11-181412号公報

【特許文献4】

特開2000-144056号公報

【特許文献5】

特開平8-12375号公報

【特許文献6】

特開2000-26758号公報

【特許文献7】

特開平6-262943号公報

【特許文献8】

特開平8-268234号公報

【0012】**【発明が解決しようとする課題】**

撥水性被膜の水滴転落性を向上して雨滴飛散性をさらに改善した高い水滴転落性を示す高耐久な滑水性被膜、特に車両用ウインドシールドガラスに好適な無色透明で、滑水性と耐久性、特にワイパー等による耐磨耗性、及びワイパー摺動時のジャダーの発生を防止する高耐久な滑水性被膜を得ることを本発明の課題とする。

【0013】**【課題を解決するための手段】**

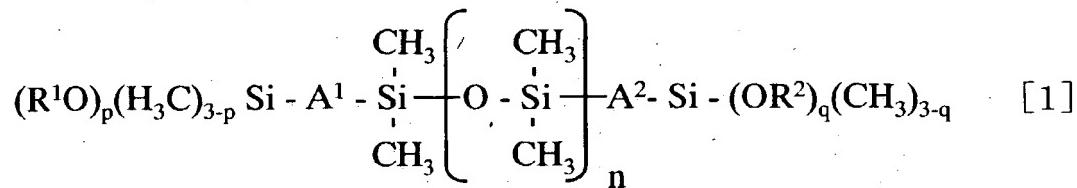
本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、シリカからなるマトリックス中に滑水成分のアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと、耐久性を付与するフルオロアルキルシランが含有されてなる滑水性被膜について鋭意検討し、無色透明で、滑水性と耐久性、特にワイパー等による耐磨耗性、及びワイパー摺動時のジャダーの発生を防止する高耐久な滑水性被膜を開発した。

【0014】

すなわち、本発明の高耐久な滑水性被膜は、車両用ウインドシールドガラスに用いる滑水性被膜であり、該被膜が一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと、一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランがシリカからなるマトリックス中に含有してなり、前記アルコキシ基末端ジメチルシリコーンが、シリカに対して0.1重量%～100重量%の割合で存在し、前記フルオロアルキルシランが、アルコキシ基末端ジメチルシリコーン1モルに対して20モル～200モルの割合で存在しており、且つ該被膜がワイパーの摺動面に形成され、ワイパー摺動時のジャダーの発生を防止することを特徴とする。

【0015】

【化3】



【0016】

ここで A^1 、 A^2 は、それぞれ、2 倍の炭化水素基、または、 $-(CH_2)_i-NH-CO-O-$ 基 (i は 0 ~ 9 の整数)、若しくは、酸素である。また、 R^1 、 R^2 は、それぞれ、1 倍の炭化水素基であり、 n は 2000 以下、好ましくは 50 以上 1000 以下の整数で平均重合度を表す。さらに p 及び q は 0 ~ 3 の整数であり、それらの合計は 3 以上である。

【0017】

【化4】



【0018】

ここで B は $-CF_3$ 基、または $-CH_2CH_2Si(CH_3)_{3-t}Y_t$ 基、 X 、 Y はそれぞれ 1 倍の加水分解性基、 t は 1 ~ 3 の整数、 r は 0 ~ 12 の整数、 s は 1 ~ 3 の整数である。

【0019】

また、本発明の高耐久な滑水性被膜は、(1) アルコキシシランを加水分解及び重縮合させることによってマトリックス成分としてのシリカゾルを調製する工程と、(2) 前記アルコキシ基末端ジメチルシリコーンと前記フルオロアルキルシランとの混合物に、前記(1)の工程で調製したシリカゾルを添加、混合して塗布液を調製する工程と、(3) 基材に前記(2)の工程で調製した塗布液を塗布した後 80°C ~ 600°C の熱処理を行う工程とによって被膜を形成することを特徴とする。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明の高耐久な滑水性被膜は基材上に形成され、該高耐久な滑水性被膜はシリカからなるマトリックス中に滑水成分のアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと、耐久性を付与するフルオロアルキルシランが含有される。滑水性被膜の膜構成成分であるマトリックスとしてのシリカは、例えば、アルコキシシランの加水分解及び重縮合反応を進めることにより得られるシリカゾルを用いることができ、該シリカゾルの調製は、例えば、アルコキシシラン（例えば、テトラエトキシシラン [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]）と溶媒を所定量混合、攪拌（例えば、約30分程度）し溶液Aを得る。なお、溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール、または、それらの混合溶媒が望ましいが、アルコール類に限らず、エーテル類やケトン類等も用いることができる。一方、酸性水溶液と前記溶媒を混合、攪拌して溶液Bを得る。次いで、溶液Aと溶液Bを混合後、室温で攪拌してアルコキシシランの加水分解及び重縮合反応を進めシリカゾルを得る。攪拌時間は、10分から数日が好ましく、特に30分から1日が好ましいが、室温以外で攪拌する場合はこれに限定されるわけではない。以上のようにアルコキシシランの加水分解は、前記アルコキシシランを出発原料として、少量の水と塩酸、硝酸、酢酸などの酸触媒を添加し行うことができ、その加水分解物を室温または加熱しながら攪拌することにより重縮合させ、シリカゾルを得ることができる。なお、シリカゾルの調製方法としては、上記の方法に限定されるものではないが、上記のようなアルコキシシランを溶媒で希釈したものと、溶媒で希釈した酸性水溶液を徐々に混合することは、急激な反応を避けることができ、より均質な反応が得られるので好ましい。

【0021】

なお、アルコキシシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類、またはジアルコキシシラン類等を用いることができる。なお上記アルコキシシランの中でもテト

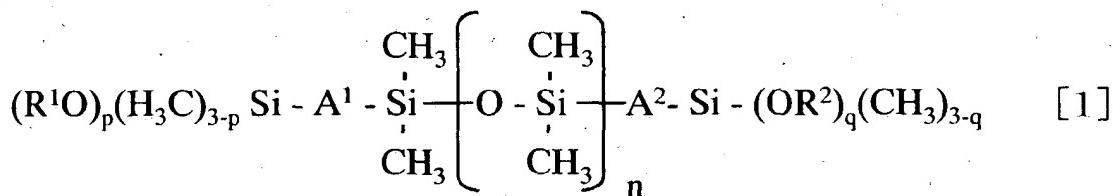
ラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランが好ましい。

【0022】

また、一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンを、シリカに対して0.1重量%～100重量%、好ましくは0.1重量%～10重量%の割合で存在させることができる。0.1重量%未満では、被膜は十分な滑水性を示さず、100重量%を超えると、アルコキシ基末端ジメチルシリコーンとシリカゴルとの相溶性が低下し成膜性が著しく低下する。成膜性を考慮すると、前記アルコキシ基末端ジメチルシリコーンは、10重量%以下とすることがより好ましい。

【0023】

【化5】



【0024】

ここでA¹、A²は、それぞれ、2価の炭化水素基、または、-(CH₂)_i-NH-CO-O-基（iは0～9の整数）、若しくは、酸素である。また、R¹、R²は、それぞれ、1価の炭化水素基であり、nは2000以下、好ましくは50以上1000以下の整数で平均重合度を表す。さらにp及びqは0～3の整数であり、それらの合計は3以上である。

【0025】

さらに、前記アルコキシ基末端ジメチルシリコーンの平均重合度nは、2000を超えるとシリカゴルへの溶解度が著しく低下して分離困難な不溶物が残留し、成膜性が低下するので2000以下、特に50～1000が好ましい。50未満であるとアルコキシ基末端ジメチルシリコーンの揮発性が高くなり、滑水性被膜中に導入しにくくなる。加えてジメチルシリコーン鎖が短いために充分な滑水

性を発現することができない。また 1000 を超えるとシリカゾルへの相溶性低下して、滑水性被膜中に導入しにくくなる。成膜性等を考慮すると 100 ~ 300 がより好ましい。

【0026】

加えて、前記アルコキシ基末端ジメチルシリコーンのアルコキシ基の数を表す p 及び q はそれらの合計が 3 以上であることが重要である。p と q の合計が 3 未満であるとアルコキシ基の数が少ないためにシリカゾルへの溶解度が減少し成膜性が悪化し、加えて充分な耐久性を付与することができない。このことから p、q の合計は 3 以上であることが重要である。

【0027】

シリカからなるマトリックス中に含有される一般式 [2] で表されるフルオロアルキルシランは、アルコキシ基末端ジメチルシリコーン 1 モルに対して 20 ~ 200 モルの割合で存在していることが好ましい。20 モル未満ではアルコキシ基末端ジメチルシリコーンに対するフルオロアルキルシランの含有量が少なく耐久性の優れた被膜を得ることができず、ワイパー摺動時のジャダーの発生は防止できるものの、ワイパー払拭による膜剥離が生じる。また 200 モルを超えるとアルコキシ基末端ジメチルシリコーンに対するフルオロアルキルシランの含有量が多くなり、転落角が増大するために水滴滑落性（滑水性）が悪化し、ワイパー摺動時にジャダーが発生するという不具合が生じる。

【0028】

【化6】



【0029】

ここで B は $-CF_3$ 基、または $-CH_2CH_2Si(CH_3)_{3-t}Y_t$ 基、X、Y はそれぞれ 1 倍の加水分解性基、t は 1 ~ 3 の整数、r は 0 ~ 12 の整数、s は 1 ~ 3 の整数である。

【0030】

前記フルオロアルキルシランとしては、例えば $CF_3(CF_2)_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)_{3-t}Y_t$

i (OCH₃)₃、CF₃(CF₂)₁₁CH₂CH₂S i CH₃(OCH₃)₂、CF₃(CF₂)₁₁CH₂CH₂S i (CH₃)₂OCH₃、CF₃(CF₂)₉CH₂CH₂S i (OCH₃)₃、CF₃(CF₂)₉CH₂CH₂S i CH₃(OCH₃)₂、CF₃(CF₂)₉CH₂CH₂S i (CH₃)₂OCH₃、CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂S i (OCH₃)₃、CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂S i CH₃(OCH₃)₂、CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂S i (CH₃)₂OCH₃、CF₃(CF₂)₅CH₂CH₂S i (OCH₃)₃、CF₃(CF₂)₅CH₂CH₂S i CH₃(OCH₃)₂、CF₃(CF₂)₅CH₂CH₂S i (CH₃)₂OCH₃、CF₃CH₂CH₂S i (OCH₃)₃、CF₃CH₂CH₂S i (CH₃)₂OCH₃、CF₃(CF₂)₁₁CH₂CH₂S i C 13、CF₃(CF₂)₁₁CH₂CH₂S i CH₃C 12、CF₃(CF₂)₁₁CH₂CH₂S i (CH₃)₂C 1、CF₃(CF₂)₉CH₂CH₂S i C 13、CF₃(CF₂)₉CH₂CH₂S i CH₃C 12、CF₃(CF₂)₉CH₂CH₂S i C 13、CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂S i C 13、CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂S i (CH₃)₂C 1、CF₃(CF₂)₅CH₂CH₂S i C 13、CF₃(CF₂)₅CH₂CH₂S i CH₃C 12、CF₃(CF₂)₅CH₂CH₂S i (CH₃)₂C 1、CF₃CH₂CH₂S i C 13、CF₃CH₂CH₂S i CH₃C 12、CF₃CH₂CH₂S i (CH₃)₂C 1 等の片末端に加水分解性基を有するフルオロアルキルシランや、(CH₃O)₃S i CH₂CH₂(CF₂)₁₂CH₂CH₂S i (OCH₃)₃、(CH₃O)₂CH₃S i CH₂CH₂(CF₂)₁₂CH₂CH₂S i CH₃(OCH₃)₂、CH₃O(CH₃)₂S i CH₂CH₂(CF₂)₁₂CH₂CH₂S i (CH₃)₂OCH₃、(CH₃O)₃S i CH₂CH₂(CF₂)₁₀CH₂CH₂S i (OCH₃)₃、(CH₃O)₂CH₃S i CH₂CH₂(CF₂)₁₀CH₂CH₂S i CH₃(OCH₃)₂、CH₃O(CH₃)₂S i CH₂CH₂(CF₂)₁₀CH₂CH₂S i (CH₃)₂OCH₃、(CH₃O)₃S i CH₂CH₂(CF₂)₈CH₂CH₂S i (OCH₃)₃、(CH₃O)₂CH₃S i CH₂CH₂(CF₂)₈CH₂CH₂S i CH₃(OCH₃)₂、CH₃O(CH₃)₂S i CH₂CH₂(CF₂)₈CH₂CH₂S i (CH₃)₂OCH₃、(CH₃O)₃S i CH₂CH₂(CF₂)₆CH₂CH₂S i (OCH₃)₃、(CH₃O)₂CH₃S i CH₂CH₂(CF₂)₆CH₂CH₂S i CH₃(OCH₃)₂、CH₃O(CH₃)₂

S i CH₂CH₂(CF₂)₆CH₂CH₂Si(CH₃)₂OCH₃、(CH₃O)₃S i CH₂CH₂CF₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃、(CH₃O)₂CH₃SiCH₂CH₂CF₂CH₂CH₂SiCH₃(OCH₃)₂、CH₃O(CH₃)₂SiCH₂CH₂CF₂CH₂CH₂Si(CH₃)₂OCH₃、Cl₃SiCH₂CH₂(CF₂)₁₂CH₂CH₂SiCl₃、Cl₂CH₃SiCH₂CH₂(CF₂)₁₂CH₂CH₂SiCl₃、Cl(CH₃)₂SiCH₂CH₂(CF₂)₁₂CH₂CH₂Si(CH₃)₂Cl、Cl₃SiCH₂CH₂(CF₂)₁₀CH₂CH₂SiCl₃、Cl₂CH₃SiCH₂CH₂(CF₂)₁₀CH₂CH₂SiCH₃Cl₂、Cl(CH₃)₂SiCH₂CH₂(CF₂)₁₀CH₂CH₂Si(CH₃)₂Cl、Cl₃SiCH₂CH₂(CF₂)₈CH₂CH₂SiCl₃、Cl₂CH₃SiCH₂CH₂(CF₂)₈CH₂CH₂Si(CH₃)₂Cl₂、Cl(CH₃)₂SiCH₂CH₂(CF₂)₆CH₂CH₂SiCl₃、Cl₂CH₃SiCH₂CH₂(CF₂)₆CH₂CH₂SiCH₃Cl₂、Cl(CH₃)₂SiCH₂CH₂(CF₂)₆CH₂CH₂Si(CH₃)₂Cl、Cl₃SiCH₂CH₂(CF₂)₄CH₂CH₂CF₂CH₂CH₂SiCl₃、Cl₂CH₃SiCH₂CH₂CF₂CH₂CH₂Si(CH₃)₂Cl等の両末端に加水分解性基を有するフルオロアルキルシランを用いることができる。また、前記一般式〔2〕のX、Yで表される加水分解性基としてはこの他に、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、または、イソシアネート基等のものを用いることができる。

【0031】

なお、ジャダーの発生を防止する滑水性被膜とは、水のしづくや雨滴等で被膜上に水が散水された状態でワイパーブレードを摺動させた際に、ワイパーによる払拭時にワイパーブレードのビビリの発生がなく運転には支障がないレベルにあるものをいう。前記ワイパーブレードに取り付けるワイパーラバーとしては、フッ素樹脂、ナイロン樹脂、ポリイソイミド、グラファイト等がコートされている天然ゴム系のものを用いることができる。

【0032】

滑水性被膜を形成するための塗布液の塗布方法としては、手塗り、ノズルフロ

一コート法、ディッピング法、スプレー法、ロールコート法、フレキソ法、印刷法、フローコート法、スピンドルコート法、それらの併用等各種被膜の形成方法が適宜採用し得る。また、簡易なタイプのスプレー式撥水処理剤などとしても使用することができる。

【0033】

基材の材質としては、ガラス、プラスチック等特に限定されるものではないが、ガラス基材の場合には、車両用窓ガラス等に通常使用されているフロートガラス、またはロールアウト法で製造されたソーダ石灰ガラス等無機質の透明性があるガラスが好ましく、無色ガラス、または着色ガラス、若しくは、他の機能性膜との組み合わせ、ガラスの形状等に限定されるものではないが、風冷強化や化学強化等の強化処理されたガラス、中間層にポリ塩化ビニリデン（PVB）等のプラスチック層を有する合わせガラス等が好ましく、特に、車両用窓ガラスに供せられる強化処理された曲げガラスや合わせ曲げガラスが好ましい。また、被膜の形成は、基材表面の全体であっても、一部分であってもかまわないが、車両用ウインドシールドガラスのワイパー摺動面側に形成させることができる。

【0034】

本発明における滑水性とは、これらの滑水性被膜を車両用ウインドシールドガラスに実用した際に雨滴飛散性のレベルを表す尺度であり、実施例で述べる方法で評価される転落角で示されるものである。

【0035】

【実施例】

以下に本発明の実施例について説明する。

【0036】

〔高耐久な滑水性被膜の評価方法〕

高耐久な滑水性被膜の評価方法を次に示す。

(1) 接触角

滑水性被膜を有するサンプル表面に、純水約 $2\mu\text{l}$ を置いたときの水滴とサンプル表面とのなす角を接触角計で測定した。なお、接触角計には協和界面科学製CA-X型を用い、大気中（約25°C）で測定した。

(2) 転落角

サンプルを水平に保持した状態で、サンプル表面上に $50 \mu\text{l}$ の純水を滴下した後、サンプルを徐々に傾けていき、水滴が動き始める時点の傾斜角度を転落角(°)とした。なお、転落角は協和界面科学製CA-A型を用いて大気中(約25°C)で測定した。

(3) ワイパー摺動試験

高耐久な滑水性被膜を形成した基材に、水道水を被膜面に対して $700 \text{m l}/\text{分}$ の散水量で45秒の散水と15秒の停止の繰り返し条件で散水しながら、押し圧 16g/cm で接触させた天然ゴム系ラバーを取り付けたワイパープレードを実車のワイパー駆動システムを用いて作動させた。このとき前記基材の傾斜角度は約30°であった。ワイパーラバーとしてはマツダ製の撥水用ワイパーラバー(型式、1UT7-67-33H)を用いた。このときワイパープレードが1往復したときを払拭回数1回とし、払拭速度48回/分でワイパープレードを作動させた。なお、車外側から見て左側ワイパープレードを運転席側、右側ワイパープレードを助手席側とした。

【0037】

運転席側の被膜について、摺動前とワイパーを27万回摺動させた後のそれについて水滴とサンプルの接触角及びジャダー評価を行った。ジャダー評価は、ワイパープレードの下端部やブレード全体の振れ(ビビリ)の発生状態を目視で観察し、ビビリの発生がなく運転に支障がないレベルを「良」、大きなビビリが発生し運転に支障があるレベルを「不良」と判定した。

【0038】

実施例 1

(1) シリカゾルの調製

シリカゾルは、テトラエトキシシラン [Si(O₂H₅)₄:TEOS] の加水分解及び重縮合反応を進めることにより調製した。図1に、シリカゾルの調製手順と各成分の混合割合(重量比)を示す。

【0039】

先ず、TEOS; 312.5 g とエキネンF1 (90重量%のエタノールと 1

0重量%のイソプロピルアルコールからなる低級アルコールの混合物)；450.0gを混合し、約30分間攪拌し溶液Aを得た。また、60重量%硝酸水溶液；7.5g、H₂O；210.0g及びエキネンF1；20.0gを混合し、約30分間攪拌し溶液Bを得た。次いで、溶液Aと溶液Bを混合後、約15時間室温で攪拌することによってシリカゾルを得た。

【0040】

(2) 塗布液の調製

塗布液は、アルコキシ基末端ジメチルシリコーンとフルオロアルキルシランを混合して得られた混合物に上記シリカゾルを添加、混合することによって得た。

図2に塗布液の調製手順と各成分の混合割合(重量比)を示す。また、サンプルの作製条件を表1に示す。

【0041】

【表1】

	シリコーンの 平均重合度	フルオロアルキルシラン	シリカ 濃度 (重量%)	シリコーン 濃度 (重量%)	FAS モル比
実施例 1	250	C8FAS	0.1	2.5	81
実施例 2	250	C8FAS	0.1	2.0	111
実施例 3	250	C8FAS	0.1	1.7	136
実施例 4	250	C8FAS	0.1	1.4	173
実施例 5	250	C8FAS	0.1	3.5	81
実施例 6	250	C8FAS	0.1	2.5	97
実施例 7	250	C8FAS	0.1	3.0	81
実施例 8	250	C8FAS	0.1	4.0	60
実施例 9	250	C8FAS	0.1	5.0	48
実施例 10	250	C8FAS	0.1	6.0	40
実施例 11	150	C8FAS	0.1	2.5	49
実施例 12	200	C8FAS	0.1	2.5	65
実施例 13	300	C8FAS	0.1	2.5	97
比較例 1	250	C8FAS	0.1	50	2.6
比較例 2	200	C8FAS	0.1	0.5	550
比較例 3	-	C8FAS	0.1	0	-
比較例 4	250	C8FAS	0	-	81

【0042】

先ず、酢酸エチルで1重量%に希釈したヘプタデカフルオロデシルトリメチキシシラン [$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、以降「C8FAS」と省略する] 溶液；0.43g、酢酸エチルで0.2重量%に希釈した平均重合度が250のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン [$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{250}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$] 溶液；0.88g、メチルエチルケトン；7.00gとイソプロピルアルコール；7.00gを混合し、約5分間攪拌した。次いで、上記シリカゾル；0.78gを添

加し、約15時間室温で攪拌した。次いで、メチルエチルケトン；27.06gとイソプロピルアルコール；27.06gを添加し、30分間攪拌した。以上 の方法により、シリカ濃度が0.1重量%、シリカに対するアルコキシ基末端ジメチルシリコーンの重量比（以降、「シリコーン濃度」と省略する）が2.5重量%、アルコキシ基末端ジメチルシリコーンに対するFASのモル比（（フルオロアルキルシランのモル数）／（アルコキシ基末端ジメチルシリコーンのモル数）以降、「FASモル比」と省略する）が81の塗布液を得た。

【0043】

（3）ガラス基板の洗浄

実車のウインドシールドサイズ（約1500mm×1000mm）のフロートガラス表面を研磨液を用いて研磨し、その後水洗及び乾燥を行った。なお、ここで用いた研磨液は、約1%のガラス用研磨剤ミレークA（T）（三井金属鉱業製）を水に分散した懸濁液を用いた。

【0044】

（4）滑水性被膜の形成

上記（2）で調製した塗布液をスピンドル法により上記（3）で準備したガラス基板上に塗布した。先ず、スピンドル上にガラス基板を設置し、回転速度が80rpmの速度で回転させながら約300mlの塗布液を滴下し、30秒間回転速度を維持して塗膜の乾燥を行い、良質な透明ゲル膜を得た。次いで、370℃で7分間熱処理を行い、室温まで冷却させた後、風乾して無色透明で高耐久な滑水性被膜付きガラスを得た。

【0045】

上記「高耐久な滑水性被膜の評価方法」に記載した要領で、得られた高耐久な滑水性被膜付きガラスの初期性能及び耐久性を評価したところ、表2に示すとおり、転落角は8°と優れた滑水性を示した。また、表3に示すようにワイパー摺動試験において初期及び27万回摺動後の接触角はそれぞれ108°、81°と優れた撥水性を示した。またジャダー評価は27万回摺動後も「良」であり優れたジャダー防止性能を示した。

【0046】

【表2】

	膜外観	初期性能	
		接触角 (°)	転落角 (°)
実施例 1	無色透明	108	8
実施例 2	無色透明	110	9
実施例 3	無色透明	111	8
実施例 4	無色透明	110	8
実施例 5	無色透明	109	14
実施例 6	無色透明	108	12
実施例 7	無色透明	108	13
実施例 8	無色透明	108	14
実施例 9	無色透明	109	12
実施例 10	無色透明	109	13
実施例 11	無色透明	108	10
実施例 12	無色透明	109	10
実施例 13	無色透明	108	11
比較例 1	無色透明	105	8
比較例 2	無色透明	111	20
比較例 3	斑点状	113	27
比較例 4	無色透明	78	20

【0047】

【表3】

	初期		27万回摺動後	
	ジャダー評価	接触角	ジャダー評価	接触角
実施例 1	良	108	良	81
実施例 2	良	110	良	81
実施例 3	良	111	良	81
実施例 4	良	110	良	90
実施例 5	良	109	良	87
実施例 6	良	108	良	90
実施例 7	良	108	良	85
実施例 8	良	108	良	87
実施例 9	良	109	良	88
実施例 10	良	109	良	92
実施例 11	良	108	良	87
実施例 12	良	109	良	86
実施例 13	良	108	良	88
比較例 1	良	105	良	55
比較例 2	不良	111	不良	87
比較例 3	不良	113	不良	100
比較例 4	評価せず			

【0048】

実施例 2

C8FAS溶液を0.47g、アルコキシ基末端ジメチルシリコーン溶液を0.70g用いた以外はすべて実施例1と同じとした。以上的方法によりシリコン濃度が2.0重量%、FASモル比が111の塗布液を得た。

【0049】

結果、無色透明で高耐久な滑水性被膜が得られ、転落角は9°と優れた滑水性

を示した。また、ワイパー摺動試験において初期及び27万回摺動後の接触角はそれぞれ110°、81°と優れた撥水性を示した。またジャダー評価は27万回摺動後でも「良」であり優れたジャダー防止性能を示した。

【0050】

実施例3

C8FAS溶液を0.49g、アルコキシ基末端ジメチルシリコーン溶液を0.60g用いた以外はすべて実施例1と同じとした。以上的方法によりシリコーン濃度が1.7重量%、FASモル比が136の塗布液を得た。

【0051】

結果、無色透明で高耐久な滑水性被膜が得られ、転落角は8°と良好な滑水性を示した。またワイパー摺動試験において初期及び27万回摺動後の接触角はそれぞれ111°、81°と優れた撥水性を示した。またジャダー評価は27万回摺動後でも「良」であり優れたジャダー防止性能を示した。

【0052】

実施例4

C8FAS溶液を0.51g、アルコキシ基末端ジメチルシリコーン溶液を0.49g用いた以外はすべて実施例1と同じとした。以上的方法によりシリコーン濃度が1.4重量%、FASモル比が173の塗布液を得た。

【0053】

結果、無色透明で高耐久な滑水性被膜が得られ、転落角は8°と優れた滑水性を示した。またワイパー摺動試験において初期及び27万回摺動後の接触角はそれぞれ110°、90°と優れた撥水性を示した。またジャダー評価は27万回摺動後でも「良」であり優れたジャダー防止性能を示した。

【0054】

実施例5

C8FAS溶液を0.60g、アルコキシ基末端ジメチルシリコーン溶液を1.22g用いた以外はすべて実施例1と同じとした。以上的方法によりシリコーン濃度が3.5重量%、FASモル比が81の塗布液を得た。

【0055】

結果、良質な透明被膜が得られ、転落角は 14° と優れた滑水性を示した。また、ワイヤー摺動試験において初期及び27万回摺動後の接触角はそれぞれ 109° 、 87° と優れた撥水性を示した。またジャダー評価は27万回摺動後でも「良」であり優れたジャダー防止性能を示した。

【0056】

実施例6

C8FAS溶液を0.51g用いた以外はすべて実施例1と同じとした。なお希釈溶媒としてさらにn-ブタノールを1.40g加えた。以上的方法によりシリコーン濃度が2.5重量%、FASモル比が97の塗布液を得た。

【0057】

結果、無色透明で高耐久な滑水性被膜が得られ、転落角は 12° と優れた滑水性を示した。また、ワイヤー摺動試験において初期及び27万回摺動後の接触角はそれぞれ 108° 、 90° と優れた撥水性を示した。またジャダー評価は27万回摺動後でも「良」であり優れたジャダー防止性能を示した。

【0058】

実施例7

アルコキシ基末端ジメチルシリコーン溶液を1.05g用いた以外はすべて実施例6と同じとした。以上的方法によりシリコーン濃度が3.0重量%、FASモル比が81の塗布液を得た。

【0059】

結果、無色透明で高耐久な滑水性被膜が得られ、転落角は 13° と良好な滑水性を示した。また、ワイヤー摺動試験において初期及び27万回摺動後の接触角はそれぞれ 108° 、 85° と優れた撥水性を示した。またジャダー評価は27万回摺動後でも「良」であり優れたジャダー防止性能を示した。

【0060】

実施例8

アルコキシ基末端ジメチルシリコーン溶液を1.41g用いた以外はすべて実施例6と同じとした。以上的方法によりシリコーン濃度が4.0重量%、FASモル比が60の塗布液を得た。

【0061】

結果、無色透明で高耐久な滑水性被膜が得られ、転落角は14°と良好な滑水性を示した。また、ワイヤー摺動試験において初期及び27万回摺動後の接触角はそれぞれ108°、87°と優れた撥水性を示した。またジャダー評価は27万回摺動後でも「良」であり優れたジャダー防止性能を示した。

【0062】**実施例9**

アルコキシ基末端ジメチルシリコーン溶液を1.76g用いた以外はすべて実施例6と同じとした。以上的方法によりシリコーン濃度が5.0重量%、FASモル比が4.8の塗布液を得た。

【0063】

結果、無色透明で高耐久な滑水性被膜が得られ、転落角は12°と優れた滑水性を示した。また、ワイヤー摺動試験において初期及び27万回摺動後の接触角はそれぞれ109°、88°と優れた撥水性を示した。またジャダー評価は27万回摺動後でも「良」であり優れたジャダー防止性能を示した。

【0064】**実施例10**

アルコキシ基末端ジメチルシリコーン溶液を2.10g用いた以外はすべて実施例6と同じとした。以上的方法によりシリコーン濃度が6.0重量%、FASモル比が4.0の塗布液を得た。

【0065】

結果、無色透明で高耐久な滑水性被膜が得られ、転落角は13°と優れた滑水性を示した。また、ワイヤー摺動試験において初期及び27万回摺動後の接触角はそれぞれ109°、92°と優れた撥水性を示した。またジャダー評価は27万回摺動後でも「良」であり優れたジャダー防止性能を示した。

【0066】**実施例11**

アルコキシ基末端ジメチルシリコーンの平均重合度を150 [(CH₃O) ₃S i CH₂CH₂[S i (CH₃) ₂O] ₁₅₀ S i (CH₃) ₂CH₂CH₂S i (OCH₃)]

3] にした以外は実施例 1 と同様にした。以上 の方法によりシリコーン濃度が 2 . 5 重量%、FAS モル比が 4.9 の塗布液を得た。結果、無色透明で高耐久な滑水性被膜が得られ、転落角は 10° と優れた滑水性を示した。また、ワイパー摺動試験において初期及び 27 万回摺動後の接触角はそれぞれ 108°、87° と優れた撥水性を示した。またジャダー評価は 27 万回摺動後でも「良」であり優れたジャダー防止性能を示した。

【0067】

実施例 12

アルコキシ基末端ジメチルシリコーンの平均重合度を 200 [(CH₃O) ₃S i CH₂CH₂[S i (CH₃) ₂O]₂₀₀S i (CH₃) ₂CH₂CH₂S i (OCH₃)₃] にした以外は全て実施例 1 と同様にした。以上 の方法によりシリコーン濃度が 2.5 重量%、FAS モル比が 6.5 の塗布液を得た。結果、無色透明で高耐久な滑水性被膜が得られ、転落角は 10° と優れた滑水性を示した。また、ワイパー摺動試験において初期及び 27 万回摺動後の接触角はそれぞれ 109°、86° と優れた撥水性を示した。またジャダー評価は 27 万回摺動後でも「良」であり優れたジャダー防止性能を示した。

【0068】

実施例 13

アルコキシ基末端ジメチルシリコーンの平均重合度を 300 [(CH₃O) ₃S i CH₂CH₂[S i (CH₃) ₂O]₃₀₀S i (CH₃) ₂CH₂CH₂S i (OCH₃)₃] にした以外は全て実施例 1 と同様にした。以上 の方法によりシリコーン濃度が 2.5 重量%、FAS モル比が 9.7 の塗布液を得た。結果、無色透明で高耐久な滑水性被膜が得られ、転落角は 11° と優れた滑水性を示した。また、ワイパー摺動試験において初期及び 27 万回摺動後の接触角はそれぞれ 108°、88° と優れた撥水性を示した。またジャダー評価は 27 万回摺動後でも「良」であり優れたジャダー防止性能を示した。

【0069】

比較例 1

C8 FAS 溶液を 0.27 g、4 重量% に希釀したアルコキシ基末端ジメチル

シリコーン（平均重合度250）溶液を0.88g添加した以外は全て実施例1と同じとした。以上的方法によりシリコーン濃度が50重量%、FASモル比が2.6の塗布液を得た。

【0070】

結果、無色透明な被膜が得られ、転落角は8°と滑水性は良好であった。またワイヤー摺動試験においてジャダー評価は27万回摺動後でも「良」であり優れたジャダー防止性能を示したが、27万回摺動後の接触角は55°と著しく劣化し、実用に供することのできる被膜を得ることができなかった。

【0071】

比較例2

アルコキシ基末端ジメチルシリコーンの平均重合度を200とし、溶液の添加量を0.18gにした以外はすべて実施例1と同じとした。以上的方法によりシリコーン濃度が0.5重量%、FASモル比が550の塗布液を得た。

【0072】

結果、良質な透明被膜が得られたが、転落角は20°と滑水性は悪かった。また、ワイヤー摺動試験において初期及び27万回摺動後の接触角はそれぞれ111°、87°と優れた撥水性を示したが、ジャダー評価は初期、27万回摺動後ともに「不良」でありジャダー防止性能が充分ではなく実用に供することのできる被膜を得ることができなかった。

【0073】

比較例3

シリコーン濃度を0重量%とした以外は全て実施例1と同じとした。すなわち、本比較例ではシリカからなるマトリックス中にアルコキシ基末端ジメチルシリコーンを含有せずフルオロアルキルシランのみを含有する被膜を作製した。結果、被膜全面に斑点状跡が発生した。また初期転落角は27°と滑水性が悪かった。また、ワイヤー摺動試験において初期および27万回摺動後の接触角はそれぞれ113°、100°と優れた撥水性を示したが、ジャダー評価は初期、27万回摺動後ともに「不良」でありジャダー防止性能が充分ではなく実用に供することのできる被膜を得ることができなかった。

【0074】**比較例4**

シリカ濃度を0重量%とした以外は実施例1と同じとした。すなわち本比較例ではマトリックス成分としてのシリカを含有しない被膜を作製した。結果、無色透明な被膜を得ることはできたが、接触角は78°、転落角は20°と撥水性と滑水性ともに悪く、実用に供することのできる被膜を得ることができなかった。

【0075】**【発明の効果】**

本発明の高耐久な滑水性被膜は、高い撥水性と滑水性、およびワイパー等による耐磨耗性に優れしており、加えてワイパー摺動時のジャダーの発生を防止するので、車両用のウィンドシールドガラスに用いた場合には、雨天時に前方の視界確保が容易となりさらにワイパーのジャダーも気にならず運転の安全性が向上する。さらには、この効果が長期間にわたり維持できる等の著効を奏する。

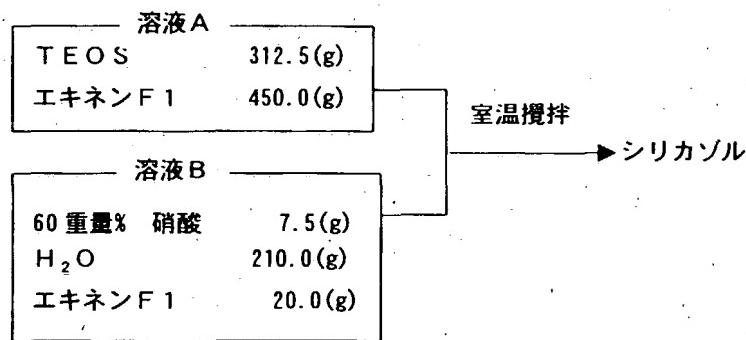
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1におけるシリカゾルの調製手順を示す図である。

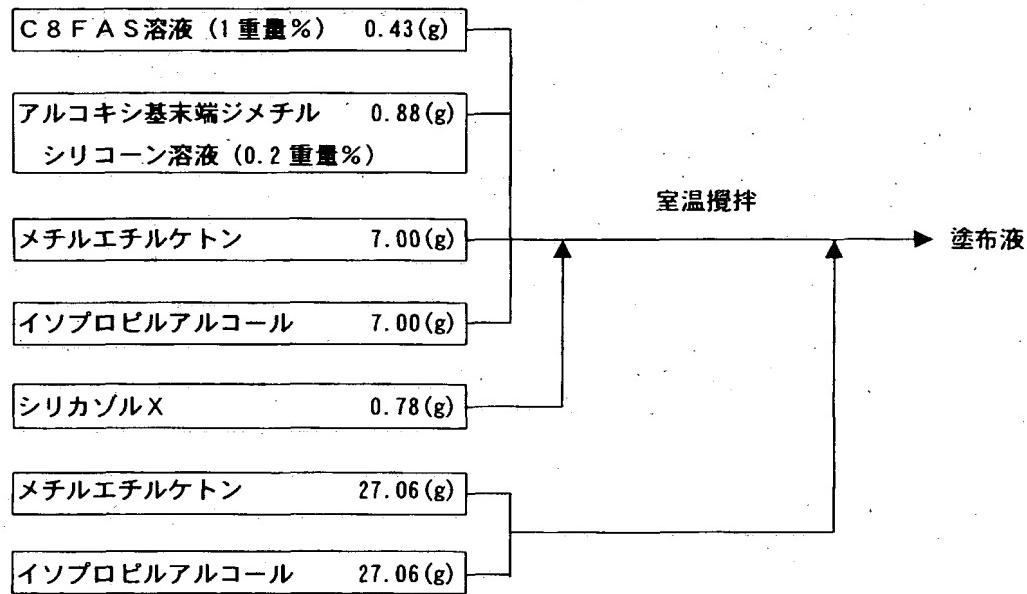
【図2】実施例1における塗布液の調製手順を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 車両用ウインドシールドの使用に適したワイパーによる耐磨耗性及びワイパー摺動時のジャダーの発生を防止する高耐久な滑水性被膜を得ること。

【解決手段】 シリカからなるマトリックス中に、アルコキシ基末端ジメチルシリコーンと、フルオロアルキルシランが含有されてなる高耐久な滑水性被膜であつて、該高耐久な滑水性被膜はアルコキシ基末端ジメチルシリコーンが、シリカに対して0.1重量%～100重量%の割合で存在し、フルオロアルキルシランがアルコキシ基末端ジメチルシリコーン1モルに対して20モル～200モルの割合で存在させること。

【選択図】 なし

特願2003-040237

出願人履歴情報

識別番号 [000002200]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
氏 名 セントラル硝子株式会社